

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86710

(P2000-86710A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 2/38		C 0 8 F 2/38	4 J 0 1 1
212/00		212/00	4 J 1 0 0
218/00		218/00	
220/44		220/44	
// (C 0 8 F 220/44			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-254134	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成10年9月8日 (1998.9.8)	(72) 発明者	笥 鷹磨 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	植田 直樹 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	脇屋 武司 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会 社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 アクリル系共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ヨウ素化合物を用いたラジカル重合で、1次構造を精密に制御したアクリル系共重合体、即ち分子量分布の狭いアクリル系共重合体を得ることの出来るアクリル系共重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 (メタ)アクリロニトリルもしくは(メタ)アクリル酸エステル10～95重量部、ビニルエステルモノマー又はスチレン系モノマー90～5重量部、及びヨウ素化合物を含有してなる組成物をラジカル重合するアクリル系共重合体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロニトリルもしくはメタクリロニトリル10～95重量部、ビニルエステルモノマー又は／及びスチレン系モノマー90～5重量部、及びヨウ素化合物を含有してなる組成物をラジカル重合することを特徴とするアクリル系共重合体の製造方法。

【請求項2】 アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル10～95重量部、ビニルエステルモノマー又は／及びスチレン系モノマー90～5重量部、及びヨウ素化合物を含有してなる組成物をラジカル重合することを特徴とするアクリル系共重合体の製造方法。

【請求項3】 アクリル系共重合体の（重量平均分子量／数平均分子量）が1.05～1.9であることを特徴とする請求項1又は2記載のアクリル系共重合体の製造方法。

【請求項4】 ヨウ素化合物が、炭素－ヨウ素結合、水素－ヨウ素結合及びハロゲン－ヨウ素結合の少なくとも一つの結合を有するものであることを特徴とする請求項1～3項何れか1項に記載のアクリル系共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一次構造が精密に制御されたアクリル系共重合体の製造方法、より詳しくは、（重量平均分子量／数平均分子量）の幅が小さいアクリル系共重合体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アクリル系共重合体は、その優れた接着性、耐熱性、耐候性等を生かして、塗料、粘着剤、接着剤、シーリング剤、包装材料、各種成形体材料等として広く使用されている。アクリル系共重合体は、AS樹脂、ABS樹脂に代表されるように工業的には広くラジカル重合により得られているが一般的なラジカル重合では、再結合、不均化等の停止反応や連鎖移動などの副反応が多く起こるため、末端基の制御や分子量の制御が困難であり、得られる重合体は分子量分布の広いものであった。

【0003】アクリル系共重合体の分子量や分子量分布をコントロールしたり、その末端基を制御したりすることは、高機能化、高性能化を図る上で必要不可欠な技術である。即ち、分子量や分子量分布を制御することで、例えば力学的強度、流動特性、熱安定性、熱溶融特性、他の樹脂との相容性、可塑化効率、分散安定効果などをコントロールすることが出来、例えば、分子量分布を狭くし低分子量成分を少なくすることにより接着性能向上、力学的強度向上、流動特性向上などを図ることが出来る。

【0004】このようなポリマーの制御を実現する方法として、例えばリビングラジカル重合法が考えられる。リビングラジカル重合法は、アニオン重合法のように重

合溶媒やモノマーの厳密な脱水、精製を必要とせず、またバルク重合が可能であるため、安価で脱溶剤が図れる点で注目されている重合法である。この重合法には、重合成長末端を安定化させる手法の違いにより、ヨウ素化合物を用いる方法、有機金属錯体を用いる方法、イニフター法その他の種類がある。

【0005】これらの重合系については、スチレンやメタクリレート、アクリレートなどの種々のモノマーについて、盛んに研究がなされ、そのポリマーの一次構造をある程度精密に制御できることが広く知られるようになってきた。しかし、モノマーにより反応性が大きく異なるために、どのモノマーにも適用可能な重合法は見出されるには至っていない。

【0006】これらの重合法の中でもヨウ素化合物を使用する方法は、有機金属錯体を使用する方法に比較して金属の除去の必要が無いという優位点を持ち、イニフター法に比較して連鎖移動反応が少なく分子量分布の制御性に優れており、分子量分布の制御性を高める上で実用可能性のある重合法であると言える。

【0007】ヨウ素化合物を使用する方法で、重合体の分子量分布を狭くして1次構造を制御した重合例としては、スチレンモノマーの重合（特開平7-126322号公報参照）や酢酸ビニルモノマーの重合（特開平10-60021号公報参照）が知られているが、アクリル系重合体及び共重合体については、その分子量分布を十分に制御したとの報告は未だなされていないのが現状である。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これまでヨウ素化合物を用いたラジカル重合では重合制御が困難であるとされていたアクリル系モノマーについて鋭意検討した結果、少量の特定のモノマーと共に重合することにより、一次構造を精密に制御した共重合体を得られること、即ち、分子量分布の狭い共重合体を得られることを見出し、懸念する知見の下に完成されたものである。

【0009】本発明の目的は、ヨウ素化合物を用いたラジカル重合で、1次構造を精密に制御したアクリル系共重合体、即ち分子量分布の狭いアクリル系共重合体を得ることの出来るアクリル系共重合体の製造方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の本発明は、アクリロニトリルもしくはメタクリロニトリル10～95重量部、ビニルエステルモノマー及び又はスチレン系モノマー90～5重量部、及びヨウ素化合物を含有してなる組成物をラジカル重合するアクリル系共重合体の製造方法である。

【0011】請求項2記載の本発明は、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル10～95重量部、ビニルエステルモノマー及び又はスチレン系モノマー9

0～5重量部、及びヨウ素化合物を含有してなる組成物をラジカル重合するアクリル系共重合体の製造方法である。

【0012】請求項3記載の本発明は、アクリル系共重合体の（重量平均分子量／数平均分子量）が1.05～1.9であることを特徴とする請求項1又は2記載のアクリル系共重合体の製造方法である。請求項4記載の本発明は、ヨウ素化合物が、炭素－ヨウ素結合、水素－ヨウ素結合及びハロゲン－ヨウ素結合の少なくとも一つの結合を有するものであることを特徴とする請求項1～3項何れか1項に記載のアクリル系共重合体の製造方法である。

【0013】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明で使用される、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸イソボロニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0014】本発明に用いられる、共重合体の1次構造を制御するために添加されるビニル系モノマーとしては、ビニルエステルモノマー又は／及びスチレン系モノマーが挙げられる。ビニルエステルモノマーとしては、酢酸ビニル、蟻酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、n-カプロン酸ビニル、イソカプロン酸ビニル、オクタン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリメチル酢酸ビニル、ピバル酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、トリクロロ酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられる。その中でも、特に酢酸ビニルは、工業的に広く用いられており、好適に用いられる。

【0015】スチレン系モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、p-エチルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-(2-クロロエチル)スチレンなどが挙げられる。その中でも、スチレンは、工業的に広く用いられており、好適に用いられる。これらのビニルエステルモノマーやスチレン系モノマーは、単独でも、2種以上混合して用いてよい。

【0016】また、これらのモノマーの添加量は、アク

リロニトリルもしくはメタクリロニトリル又はアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの合計量を100重量部した場合に、5重量部～90重量部である。5重量部より少ないと、得られる共重合体の分子量分布が広くなったり、末端のリビング性が失われるといった、共重合体の1次構造の制御性が悪くなり、90重量部より多いと、もとのポリ（メタ）アクリロニトリル又は（メタ）アクリル酸エステル樹脂の特性が失われるからである。同様の理由で、好ましい範囲は5重量部～50重量部である。

【0017】重合に使用されるモノマーは重合溶液に最初から全量添加しても良いし、重合の進行に伴い逐次添加してもかまわない。本発明に用いられるヨウ素化合物としては、炭素－ヨウ素結合または、水素－ヨウ素結合または、ハロゲン－ヨウ素結合を少なくとも1つ以上有するものから選ばれる。

【0018】炭素－ヨウ素結合を持つ化合物として、ヨウ化アルキル、ヨウ化パーフルオロアルキル、ヨウ化水素とアルケンの付加体、ヨウ化フェニル等が挙げられる。炭素－ヨウ素結合を持つ化合物として、より具体的には、ヨウ化アルキルとしては、ヨードメタン、ヨードエタン、ヨードプロパン、ヨードブタン、ジヨードメタン、1,2-ジヨードエタン、ヨードホルム、クロロヨードメタン、ヨードアセトニトリル、ヨード酢酸などが、ヨウ化パーフルオロアルキルとしては、ヨードパーフルオロプロパン、1-ヨードパーフルオロヘキサン、1-ヨードパーフルオロオクタン、1,2-ジヨードパーフルオロエタン、1,4-ジヨードパーフルオロブタン、1,6-ジヨードパーフルオロヘキサンなどが、ヨウ化水素とアルケンの付加体に用いられるアルケンとしては、酢酸ビニルを代表とするビニルエステル系モノマー、イソブチルビニルエーテルなどの種々のビニルエーテルモノマー、スチレン系モノマーなどが、ヨウ化フェニルとしては、ヨードベンゼン、2-ヨードエチルベンゼンなどがあげられる。ヨウ化水素とアルケンの付加体の合成例として、無水のヨウ化水素をアルケンと低温で混合する方法が挙げられる。

【0019】水素－ヨウ素結合を持つ化合物として、ヨウ化水素が挙げられる。ハロゲン－ヨウ素結合を持つ化合物として、一塩化ヨウ素、三塩化ヨウ素、一臭化ヨウ素などが挙げられる。好ましく用いられるヨウ素化合物としては、ヨードホルム、ジヨードメタン、ヨードアセトニトリルなどのヨウ化アルキル、1-ヨードパーフルオロヘキサン、1,4-ジヨードパーフルオロブタン、1,6-ジヨードパーフルオロヘキサン等のヨウ化パーフルオロアルキル、ヨウ化水素とアルケンの付加体、ヨウ化水素などが挙げられる。特に、ヨードホルムを用いた場合、重合に添加したヨードホルム1分子からポリマー1分子が生成すると仮定した数平均分子量の計算値と実測値が最も正確に一致するため特に好ましい。ヨウ素化合物とし

ては、上記を1種類単独でも、2種以上混合しても用いることが出来る。

【0020】本発明により得られる共重合体の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、ヨウ素化合物を添加しない従来の通常のラジカル重合で得られものや、スチレン系及び又はビニルエステル系モノマーを添加しない系の重合体よりも制御されており、1.05~1.9である。特に、分子量分布が1.05~1.8のポリマーが好ましい。

【0021】ヨウ素化合物の量は、得ようとする共重合体の分子量に対して適宜決定することが出来るが、ヨウ素化合物の量が少なすぎると、ポリマーの構造を制御するには至らず、多すぎると共重合体を得ることが出来なくなるため、モノマー1モルに対して0.0001から0.2モルの割合で添加することが好ましい。特に、モノマー1モルに対して0.0002から0.1モルの割合で添加することが好ましい。

【0022】添加する方法は、特に限定されるものではないが、重合の開始前に重合系に添加することが、分子量分布の制御と、操作の簡便性の観点から好ましい。本発明により得られる共重合体の分子量は、ヨウ素化合物の濃度により調整可能であり、数平均分子量が500~数十万の共重合体を好ましく得ることが出来る。特に、好ましく得られる分子量の範囲は、数平均分子量1000~200000である。従来知られている技術では困難であった、低分子で且つ、分子量分布が狭い共重合体を容易に得ることが可能である点からも本技術は有用なものである。

【0023】本発明におけるラジカル重合反応の手法としては、通常のラジカル重合開始剤の使用、光重合開始剤の使用と光の照射、放射線、レーザー光、光などの照射、加熱などの従来公知の技術を採用し得る。特に、工業的にはラジカル重合開始剤を用いることが好ましく、その種類として、ラジカルを発生し、ビニルエステルモノマー、ヨウ素化合物と反応し、重合を生じさせることが出来るものであれば特に制限はなく、熱、光、放射線、酸化還元化学反応などの作用によってラジカルを発生する化合物から選ばれる。

【0024】具体的には、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、有機金属化合物、光重合開始剤などが挙げられる。より具体的には、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、アゾビスイソ酪酸エステル、次亜硝酸エステル等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル (BPO)、過酸化ラウロイル、ジクミルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、過酸化水素-第1鉄系、BPO-ジメチルアニリン系、セリウム(IV)塩-アルコール系などのレッドックス開始剤などが挙げられる。特にAIBNやBPOなどが好適に用いられる。また、光重合の場合アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ケタール系などの光重合開始剤を添加

してもよい。

【0025】ラジカル発生方法、ラジカル重合開始剤は、1種類でも、相互作用により重合進行へ悪影響を及ぼさない範囲で、2種以上でも用いることが出来る。また、熱の作用によりあらかじめある程度まで重合を進行させた後に、光により重合を完了させるなどの組み合わせも用いることも出来る。

【0026】ラジカル重合開始剤の量は、重合を生じさせることが出来れば特に限定はされないが、使用するヨウ素化合物1モルに対して0.02から20モルの範囲であることが、また、モノマー1モルに対して0.00005モルから0.5モルであることが好ましい。あまり少ない場合は重合が遅く、重合率が低いため工業的には有利ではない。

【0027】また、過剰に使用すると、反応を制御することが難しくなることがあり好ましくない。より好ましくは、ラジカル重合開始剤の量は、ヨウ素化合物1モルに対して0.05から10モルの範囲であり、また、モノマー1モルに対して0.0001から0.2モルである。ヨウ素化合物1モルに対してラジカル開始剤を0.1から5モルの範囲で用いることが特に好ましい。重合温度は、ラジカル重合反応の種類により好適な範囲は異なり、特に制限されるものではないが、-30℃から120℃ぐらいの温度で重合することが一般的である。更に、好ましい温度範囲として0℃から100℃である。反応圧力は通常、常圧で行われるが、加圧にすることも可能である。

【0028】本発明による重合方法は、従来用いられている何れに限定されるものではなく、塊状、溶液、懸濁、乳化重合等が用いられる。特に、連鎖移動を押さえより良好に制御されたポリマーを得るという観点から、塊状重合が好適に用いられる。また、押し出し機を用いた連続重合なども用いることが出来る。また、溶液重合の溶媒には、アルコール、トルエン、ベンゼン、酢酸エチルなど通常用いられるものを用いることが出来る。

【0029】本発明により得られたポリマーの開始末端の多くはヨウ素化合物由来のアルキル基、パーフルオロアルキル基、フェニル基等が、また、生長末端の多くはヨウ素であることが、H-NMRの測定により確認されている。従って、官能基を有するヨウ素化合物を本重合に用いることで、共重合体の末端に官能基を導入することが出来る。また、末端の官能基やヨウ素の反応性を利用して、他の官能基への変換することも可能である。これら末端官能性ポリマーは、マクロモノマー合成、架橋点としての利用、相容化剤、ブロックポリマーの原料などとして用いることが出来る。

【0030】本発明で得られた共重合体の安定性を向上させる観点から、重合停止時に重合系へメタノール、アンモニウム性メタノール、リチウムボロハイドライドなど

を添加することで共重合体の生長末端に存在するヨウ素を脱離させても良い。また、得られたポリマーをイソヘンタン等の存在下、紫外線を照射して、ヨウ素を水素で安定化しても良い。本発明に開示された方法でアクリル系共重合体を得た後、更にスチレン等のモノマーを重合系に添加し、重合させることにより、ブロック共重合体を得ることも可能である。

【0031】本発明で、重合に関与出来るヨウ素が複数個入っているヨウ素化合物を使用することや、重合後期に種々のジビニルモノマーを少量添加し架橋することなどにより多分岐共重合体を得ることも可能である。又、動的粘弾性特性のある温度域、周波数領域で特異的に高くする設計、相容性などをコントロールすることなどが出来る。末端官能性ポリマーを得ることで、末端基の反応性を利用したマクロモノマーの合成、架橋点としての利用、ブロック共重合体作成などが可能となる。

【0032】ブロック共重合体を得ることで、モノマーの単独重合とは異なる新たな物性を発現するポリマーを得ることが出来、たとえば、ABA等のトリブロック共重合体では、熱可塑性エラストマーを得ることが出来る。すなわち、精密重合により得られたアクリル系共重合体は、同じモノマーを出発原料としていても、高機能、高性能化が可能であり、今まで用いられてきた用途における高性能化を図ることが出来るのみならず、高機能化によりまったく新たな用途へ展開可能である。

【0033】(作用) 請求項1又は2記載の本発明に係るアクリル系共重合体の製造方法では、(メタ)アクリロニトリル又は(メタ)アクリル酸エステルとビニルエステルモノマー又は/及びスチレン系モノマーとの特定量、及びヨウ素化合物を含有してなる組成物をラジカル重合することにより、従来では困難であったアクリル酸エステル等について、1次構造を制御した重合体を得ることが出来る。

【0034】この理由の詳細については、未だ十分に説明されているとは言えないが、アクリル酸エステル等のみでは不安定であった、ポリマー成長末端の炭素-ヨウ素結合の可逆的生成による重合制御性が、特定量添加したビニルエステル系モノマー又は/及びスチレン系モノマーにより改善されているためであると考えられる。特に、請求項3記載の本発明の如く、その分子量分布を1.05~1.9に制御することで、従来工業的に製造されていた制御されていないアクリル系共重合体と比較すると、十分に性能が改善されたアクリル系共重合体を得られることが明らかである。

【0035】また、請求項4記載の本発明の如く、特定のヨウ素化合物を用いた場合は上記アクリル系共重合体を、工業的に可能な簡便な方法で得ることが出来る。更に、本発明によれば末端官能性共重合体を得ることが可能となるから、末端基の反応性を利用したマクロモノマーの合成、架橋点としての利用、ブロック共重合体など

が可能となり、従来の手法で得られたものと比較して、高機能、高性能化された重合体の製造が可能となる。

#### 【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明する。なお、断りのない限り、モノマー、溶媒などは蒸留精製により重合禁止剤、不純物を取り除いた後、脱酸素処理をして用いた。

#### 【0037】重合率の測定方法

重合率は、*n*-ヘプタンを内部標準として、ガスクロマトグラフィーにより測定した(GC:島津製作所製、カラム:PEG1500)。

#### 分子量の測定方法

数平均分子量(*M<sub>n</sub>*)、重量平均分子量(*M<sub>w</sub>*)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレン換算で測定した。(GPC:東ソー製、LS8000システム、カラム:昭和電工製、ポリスチレンゲルKF-802、803、804、溶媒:クロロホルム、流速:1ml/分)

重量平均分子量(*M<sub>w</sub>*)と数平均分子量(*M<sub>n</sub>*)の比を分子量分布(*M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>*)とした。

【0038】(実施例1)窒素置換した50mlフラスコに、AIBN 0.115g(0.7mmol)とヨードホルム 0.275g(0.7mmol)、酢酸ビニル 2.0g(24mmol)、メチルメタクリレート 8g(80mmol)、*n*-ヘプタン(GPC内部標準用) 1.0mlを仕込み、容器を密閉し、均一に混合した後、60℃に加温して重合を開始させた。

【0039】7時間重合させた後、温度を0℃に下げ重合を終了させた。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ95%であった。ポリマー溶液を多量のメタノール中に注ぎ、生成物を析出させた。これを乾燥後、メタノールで再沈精製を行い、真空乾燥して共重合体を得た。GPCにより数平均分子量(*M<sub>n</sub>*)、分子量分布(*M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>*)をもとめたところ、*M<sub>n</sub>*=12500、*M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>*=1.51であった。結果を表1に示した。

【0040】(実施例2)ヨウ素化合物としてヨードホルムの代わりに1,6-ジパーフルオロヘキサン 1.1gを使用したこと以外は、重合方法及び、共重合体の精製方法は実施例1に従った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ97%であった。得られた共重合体の数平均分子量(*M<sub>n</sub>*)、分子量分布(*M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>*)をGPCにより測定したところ、*M<sub>n</sub>*=11600、*M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>*=1.41であった。結果を表1に示した。

【0041】(実施例3)重合モノマーとして、酢酸ビニル 8.0g、メチルメタクリレート 18.0gを使用し、重合温度を80℃としたこと以外は、重合方法及び、共重合体の精製方法は実施例1に従った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ90%であった。得られた共重合体の数平均分子量(*M<sub>n</sub>*)、分子量分布(*M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>*)をGPCにより測定したところ、*M<sub>n</sub>*=

30300、 $M_w/M_n=1.74$ であった。結果を表1に示した。

【0042】(実施例4) 重合モノマーとして、酢酸ビニル4.0g、ブチルアクリレート8gを使用したこと以外は、重合方法及び、ポリマーの精製方法は実施例1に従った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ91%であった。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=14800$ 、 $M_w/M_n=1.37$ であった。結果を表1に示した。

【0043】(実施例5) 重合モノマーとして、スチレン2.0g、メチルメタクリレート8gを使用したこと以外は、重合方法及び、ポリマーの精製方法は実施例1に従った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ96%であった。共重合体の精製方法は実施例1に従った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ88%であった。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=11600$ 、 $M_w/M_n=1.58$ であった。結果を表1に示した。

【0044】(実施例6) 重合モノマーとして、スチレン15.0g、メチルメタクリレート20gを使用し、重合温度を80℃としたこと以外は、重合方法及び、共重合体の精製方法は実施例1に従った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ87%であった。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=41000$ 、 $M_w/M_n=1.80$ であった。結果を表1に示した。

【0045】(実施例7) 重合モノマーとして、スチレ

ン2.0g、ブチルアクリレート10gを使用したこと以外は、重合方法及び、共重合体の精製方法は実施例1に従った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ95%であった。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=12100$ 、 $M_w/M_n=1.35$ であった。結果を表1に示した。

【0046】(比較例1) 重合モノマーとして、メチルメタクリレートモノマー10gのみを使用したこと以外は、実施例1に従って、重合及びポリマー精製を行った。7時間後の重合率は91%であった。得られた重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=52500$ 、 $M_w/M_n=2.11$ であった。結果を表1に示した。

【0047】(比較例2) ヨードホルムを使用しなかったこと以外は、実施例1に従って、重合及びポリマー精製を行った。7時間後の重合率は86%であった。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=61800$ 、 $M_w/M_n=2.71$ であった。結果を表1に示した。

【0048】(比較例3) 重合モノマーとして、ブチルアクリレートモノマー10gのみを使用したこと以外は、実施例1に従って、重合及びポリマー精製を行った。7時間後の重合率は90%であった。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=22100$ 、 $M_w/M_n=2.15$ であった。結果を表1に示した。

【0049】

【表1】

	実 施 例							比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
開始剤	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN
ヨウ素化合物	ヨードホルム	1,6-DIPFH	ヨードホルム	1-IPFH	ヨードホルム	1,6-DIPFH	ヨードホルム	ヨードホルム	—	ヨードホルム
モノマー	酢酸ビニル MMA	酢酸ビニル MMA	酢酸ビニル MMA	酢酸ビニル BA	スチレン MMA	スチレン MMA	スチレン BA	— MMA	酢酸ビニル BA	— BA
重合温度 (°C)	60	60	80	60	60	80	60	60	60	80
重合時間 (h)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
重合率 (%)	95	97	90	91	96	87	95	91	86	90
$M_n$	12500	11600	30300	14800	11600	41000	12100	52500	61800	1222
$M_w$	18900	22800	52700	20300	18300	73800	16300	11000	167500	4750
MWD	1.51	1.41	1.74	1.37	1.58	1.80	1.35	2.11	2.71	2.15

AIBN : アジビスイソブチロニトリル

MMA : メチルメタクリレート

BA : ブチルアクリレート

1,6-DIPFH : 1,6 ジヨードヘプフルオロヘキサン

1-IPFH : 1-ヨードヘプフルオロヘキサン

【0050】(実施例8) 実施例1において、メチルメ

タクリレート8g (80mmφ1) に代えてアクリロニ

トリル8g (150mmφ1)を用いたこと以外は、実施例1と同じ条件で重合を行った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ91%であった。その後も同様に生成物の精製を行い、共重合体を得た。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=11800$ 、 $M_w/M_n=1.58$ であった。結果を表2に示した。

【0051】(実施例9) ヨウ素化合物としてヨードホルムの代わりに1,6-ジパーフルオロヘキサン1.1gを使用したこと以外は、重合方法及び、共重合体の精製方法は実施例8に従った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ95%であった。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=12200$ 、 $M_w/M_n=1.68$ であった。結果を表2に示した。

【0052】(実施例10) 重合モノマーとして、酢酸ビニル8.0g、アクリロニトリル21.0gを使用し、重合温度を80℃としたこと以外は、重合方法及び、ポリマーの精製方法は実施例8に従った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ85%であった。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=31500$ 、 $M_w/M_n=1.82$ であった。結果を表2に示した。

【0053】(実施例11) 重合モノマーとして、酢酸ビニル4.0g、メタクリロニトリル8.0gを使用したこと以外は、重合方法及び、ポリマーの精製方法は実施例8に従った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ91%であった。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=15100$ 、 $M_w/M_n=1.61$ であった。結果を表2に示した。

【0054】(実施例12) 重合モノマーとして、スチレン8.0g、アクリロニトリル8.0gを使用したこと以外は、重合方法及び、ポリマーの精製方法は実施例8に従った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ96%であった。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=10900$ 、 $M_w/M_n=1.65$ で

あった。結果を表2に示した。

【0055】(実施例13) 重合モノマーとして、スチレン15.0g、アクリロニトリル20.0gを使用し、重合温度を80℃としたこと以外は、重合方法及び、ポリマーの精製方法は実施例8に従った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ87%であった。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=39000$ 、 $M_w/M_n=1.85$ であった。結果を表2に示した。

【0056】(実施例14) 重合モノマーとして、スチレン2.0g、メタクリロニトリル10.0gを使用したこと以外は、重合方法及び、ポリマーの精製方法は実施例8に従った。重合率をガスクロマトグラフィーにより求めたところ95%であった。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=12700$ 、 $M_w/M_n=1.71$ であった。結果を表2に示した。

【0057】(比較例4) 重合モノマーとして、アクリロニトリル10gのみを使用したこと以外は、実施例8に従って、重合及び重合体の精製を行った。7時間後の重合率は90%であった。得られた重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=33500$ 、 $M_w/M_n=2.15$ であった。結果を表2に示した。

【0058】(比較例5) ヨードホルムを使用しなかったこと以外は、実施例8に従って、重合及びポリマー精製を行った。7時間後の重合率は91%であった。得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=43100$ 、 $M_w/M_n=2.71$ であった。結果を表2に示した。

【0059】(比較例6) 重合モノマーとして、メタクリロニトリル10gのみを使用したこと以外は、実施例8に従って、重合及び重合体の精製を行った。7時間後の重合率は93%であった。得られた重合体の数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )をGPCにより測定したところ、 $M_n=25000$ 、 $M_w/M_n=2.28$ であった。結果を表2に示した。

【0060】

【表2】

	実 施 例							比 較 例		
	8	9	10	11	12	13	14	4	5	6
開始剤	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN
ヨウ素化合物	ヨードホルム	1,6-DIPH	ヨードホルム	1-IPFH	ヨードホルム	1,6-DIPH	ヨードホルム	ヨードホルム	——	ヨードホルム
モノマー	酢酸ビニル AN	酢酸ビニル AN	酢酸ビニル AN	酢酸ビニル MAN	スチレン AN	スチレン AN	スチレン MAN	—— AN	酢酸ビニル AN	—— MAN
重合温度 (°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
重合時間 (h)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
重合率 (%)	91	95	90	91	96	87	95	90	91	93
Mn	11800	12200	31500	15100	10900	39000	12700	33000	43100	25000
Mw	18600	20500	57300	24300	18000	72200	21700	71000	114200	57000
MWD	1.58	1.68	1.82	1.61	1.65	1.85	1.71	2.15	2.65	2.28

AIBN : アゾビスイソブチロニトリル  
 AN : アクリロニトリル  
 MAN : メタクリロニトリル  
 1,6-DIPH : 1,6 ジヨードヘキシルフルオロヘキサン  
 1-IPFH : 1-ヨードヘキシルフルオロヘキサン

## 【0061】

【発明の効果】本発明のアクリル系共重合体の製造方法は上述の通りの構成となされており、本発明によれば、一次構造が精密に制御されたアクリル系共重合体、即

ち、分子量が制御され、分子量分布の狭い、(重量平均分子量/数平均分子量)の幅が小さいアクリル系共重合体を、工業的に有利な方法で得ることが出来る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード(参考)

C O 8 F 218:00  
 212:00)

Fターム(参考) 4J011 NA28 NB04 PA06 PA24 PB40  
 4J100 AB02Q AB02R AB03Q AB03R  
 AB04Q AB04R AB07Q AB07R  
 AB08Q AB08R AG03Q AG04Q  
 AG05Q AG06Q AG33Q AJ02P  
 AL03P AL04P AL05P AL08P  
 AL11P AM02P BA16Q BA31P  
 BC07P BC43P CA04 CA05  
 DA04 FA02 FA03 FA06